

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288550

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

C22C 38/00

C22C 38/04

C23C 2/28

C23C 2/40

(21)Application number : 2001-006571

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 15.01.2001

(72)Inventor : HASHIMOTO IKUO

SAITO KENJI

TAKEDA HIROYUKI

MAKII KOICHI

HASHIMOTO SHUNICHI

YAMAMOTO TAKAYUKI

NOMURA MASAHIRO

IKEDA TSUGUMOTO

SHIMIZU MASABUMI

(30)Priority

Priority number : 2000022772

Priority date : 31.01.2000

Priority country : JP

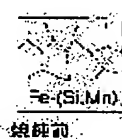
(54) GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet having high tension and excellent workability and surface characteristic without developing non-coating part, even in the case of using a steel sheet having comparatively much contents of Si and Mn apt to easily develop the non-coating part as the basis steel sheet.

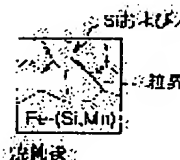
SOLUTION: In the galvanized steel sheet where the galvanized layer is formed on the surface of the basis steel sheet containing 0.05-2.5% Si and 0.2-3% Mn, respectively, in a scanning type electronic microphotographic observation or a transmission type electronic microphotographic observation of a range containing $\geq 50 \mu\text{m}$ length of the interface in the cross section in the direction perpendicular to the interface, the length on the interface, of Si-Mn concentrated phase containing Si and/or Mn having ≥ 2 times of the composition in the basis steel sheet near the interface between the galvanized layer and the basis steel sheet, is made to $\leq 80\%$ of the length in the observed interface.

(a)



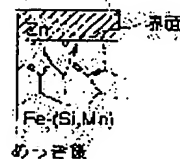
焼前

(b)



焼後

(c)



めっき後

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288550

(P2001-288550A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
		38/04	
C 2 3 C 2/28		C 2 3 C 2/28	
2/40		2/40	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-6571(P2001-6571)

(22) 出願日 平成13年1月15日 (2001. 1. 15)

(31) 優先権主張番号 特願2000-22772(P2000-22772)

(32) 優先日 平成12年1月31日 (2000. 1. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 橋本 郁郎

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 斉藤 賢司

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

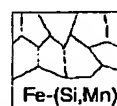
(54) 【発明の名称】 熔融亜鉛めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 不めっきが生じ易いとされる Si や Mn を比較的多く含有する鋼板を素地鋼板とした場合であっても、不めっきが生じず、しかも高張力で且つ加工性や表面性状にも優れた熔融亜鉛めっき鋼板を提供することにある。

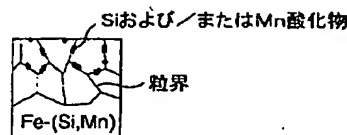
【解決手段】 Si : 0. 05 ~ 2. 5 % および Mn : 0. 2 ~ 3 % を夫々含有する素地鋼板表面に熔融亜鉛めっき層が形成されたものであって、界面と直交する方向の断面における界面の長さが $50 \mu\text{m}$ 以上含まれる領域の走査型電子顕微鏡写真観察または透過型電子顕微鏡写真観察において、熔融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍で、素地鋼板組成の 2 倍以上の Si および/または Mn を含有する Si - Mn 濃化相の界面上の長さが、前記観察された界面における長さの 80 % 以下である。

(a)



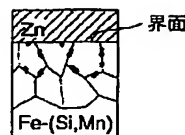
焼鈍前

(b)



焼鈍後

(c)



めっき後

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si: 0.05~2.5% (質量%の意味、以下同じ) および Mn: 0.2~3% を夫々含有する素地鋼板表面に溶融亜鉛めっき層が形成されたものであって、界面と直交する方向の断面における界面の長さが50 μ m以上含まれる領域の走査型電子顕微鏡写真観察または透過型電子顕微鏡写真観察において、溶融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍で、素地鋼板組成の2倍以上の Si および/または Mn を含有する Si-Mn 濃化相の界面上の長さが、前記観察された界面における長さの80%以下であることを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 前記透過型電子顕微鏡写真観察において、前記界面から深さ方向1 μ m以内の素地鋼板粒界または粒内に、該素地鋼板組成の2倍以上の Si および/または Mn を含有する Si-Mn 濃化相が存在するものである請求項1に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 前記素地鋼板粒界または粒内に存在する Si-Mn 濃化相の大きさが5nm \times 5nm以上である請求項2に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 前記素地鋼板粒界に存在する前記 Si-Mn 濃化相の粒界上の長さが前記観察の視野内における素地鋼板粒界全長さの10%以上を占めるものである請求項2または3に記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】 前記透過型電子顕微鏡写真観察において、前記界面から深さ方向1 μ m以内の素地鋼板粒界または粒内に、素地鋼板組成より平均原子番号の小さい外径5nm以上の化合物が存在するものである請求項1~3のいずれかに記載の溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項6】 Si: 0.05~2.5% および Mn: 0.2~3% を夫々含有する素地鋼板表面に溶融亜鉛めっき層が形成されたものであって、溶融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍における該素地鋼板中の固溶 Mn 量または固溶 Si 量が該素地鋼板組成の0.7倍未満であることを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用防錆鋼板等に使用される溶融亜鉛めっき鋼板に関するものであり、殊にめっき性に悪影響があるとされる Si、Mn が添加された鋼板に関してめっき層と素地鋼板の界面近傍に形成される Si-Mn 濃化相を適切な形態に制御することによって、めっき部分のない良好な表面外観を呈する溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。尚、本発明で対象とする溶融亜鉛めっき鋼板とは、めっき浴にてめっき層を鋼板に付着したままの溶融亜鉛めっき鋼板は勿論のこと、めっき層付着後、合金化処理のために熱処理を行なった鋼板、いわゆる合金化溶融亜鉛めっき鋼板をも含むものである。

【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化防止を目的としたCO₂排出抑制策として、新たな自動車燃費改善目標が設定され、低燃費車優遇税制が導入されるなど、自動車燃費改善の必要性が高まっている。自動車の軽量化は燃費改善手段として有効であり、こうした軽量化の観点から素材の高張力化が強く要求されている。そして、溶融亜鉛めっき鋼板においても高張力化が必要となるが、高張力化と加工性を両立させる為には、C、Si、Mn、Cr等の元素の添加が必要である。

【0003】ところで、溶融亜鉛めっき鋼板では、めっき直前に還元性雰囲気中で焼鈍されるのが一般的であり、こうした焼鈍を施すことによって表面のFe酸化物が還元されて素地鋼板における良好なめっき性が発揮されるのである。しかしながら、高張力化を達成する為の鋼板の成分として Si や Mn が含有されていると、還元性雰囲気中の焼鈍によって、めっき層との濡れ性の悪い酸化物が生成され、これが鋼板表面に濃化して鋼板のめっき性を劣化させるという問題がある。即ち、Si や Mn 等の元素は、易酸化性元素という理由から還元性雰囲気中で優先的に酸化されて鋼板表面に濃化し、これがめっき濡れ性を著しく劣化させ、いわゆるめっき部分を発生させてめっき外観を損なうことになる。

【0004】こうしたことから、溶融亜鉛めっき高張力鋼板を製造するには、上記の様な Si や Mn を含む酸化物の生成を抑制することが不可欠である。こうした観点から、これまでも様々な技術が提案されており、例えば特開平7-34210号には、焼鈍炉の予熱帯にてO₂濃度が0.1~100%の雰囲気中で板温: 400~650℃に加熱してFeを酸化させた後に、通常の還元焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を行なう方法が提案されている。

【0005】しかしながらこうした技術においては、その効果が鋼板中の Si 含有量に依存することになるので、Si 含有量の高い鋼板についてはめっき性が十分であるとは言えない。尚、めっき層を形成した直後であれば、めっきの生じない状態が得られることもあるが、めっき密着性が十分でないので、めっき層形成後に溶融亜鉛めっき鋼板に種々の加工が施される際に、めっき剥離等の問題が生じることがある。即ち、鋼板の加工性を向上させる為には、Si 添加が必須の要件になるのであるが、上記の様な技術ではめっき性を確保するための制約から加工性向上に必要な量を添加することができず、根本的な解決手段にはなり得ないのである。

【0006】また、FeやNi等を電気めっきによって鋼板表面に予め形成した状態で、還元焼鈍および溶融めっきを行なうことによってめっきを回避することもできるが、こうした方法であると電気めっき設備が別途必要となって工程が増加する分コストも増大するという別の問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした状況の下でなされたものであって、その目的は、めっきが生じ易いとされるSiやMnを比較的多く含有する鋼板を素地鋼板とした場合であっても、めっきが生じず、しかも高張力で且つ加工性や表面性状にも優れた溶融亜鉛めっき鋼板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明の溶融亜鉛めっき鋼板とは、Si:0.05~2.5%およびMn:0.2~3%を夫々含有する素地鋼板表面に溶融亜鉛めっき層が形成されたものであって、界面と直交する方向の断面における界面の長さが50μm以上含まれる領域の走査型電子顕微鏡写真観察または透過型電子顕微鏡写真観察において、溶融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍で、素地鋼板組成の2倍以上のSiおよび/またはMnを含有するSi-Mn濃化相の界面上の長さが、前記観察された界面における長さの80%以下である点に要旨を有するものである。

【0009】本発明の溶融亜鉛めっき鋼板においては、前記透過型電子顕微鏡写真観察において、(a)前記界面から深さ方向1μm以内の素地鋼板粒界または粒内に、該素地鋼板組成の2倍以上のSiおよび/またはMnを含有するSi-Mn濃化相が存在すること、(b)前記Si-Mn濃化相の大きさが5nm×5nm以上であること、(c)前記Si-Mn濃化相の粒界上の長さが前記観察の視野内における素地鋼板粒界全長さの10%以上を占めるものであること、(d)前記界面から深さ方向1μm以内の素地鋼板粒界または粒内に、素地鋼板組成より平均原子番号の小さい外径5nm以上の化合物が存在すること、等の要件を満足することが好ましい。

【0010】また本発明の上記目的は、上記のような化学成分組成を満足する素地鋼板表面に溶融亜鉛めっき層が形成されたものであって、溶融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍における該素地鋼板中の固溶Mn量または固溶Si量が該素地鋼板組成の0.7倍未満であることによっても達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は上記の様に構成されるが、この様な構成の溶融亜鉛めっき鋼板の作用について、その完成された経緯に沿って説明する。図1は従来の溶融亜鉛めっき鋼板における界面近傍の断面構造を模式的に示した図であり、図1(a)は焼鈍前、図1(b)は焼鈍後、図1(c)はめっき後を夫々示している。

【0012】通常の溶融亜鉛めっき鋼板の製造工程で実施される還元焼鈍においては、Feは酸化されないが易酸化元素であるSiやMnは酸化される雰囲気ガス組成であるので、鋼中のこれら元素が選択的に酸化されて表面への拡散が起き、その結果図1(b)に示す様に鋼板

表面がこれら元素単独或は複合酸化物の濃化相で覆われた状態になる。そして、この濃化相はめっき層との濡れ性が悪いので、こうした濃化相の上をめっきを形成すればめっき部分が発生することになる。

【0013】本発明者らは、素地鋼板の界面構造とめっき性との関係に着目し、図2(界面近傍の断面構造を模式的に示した図)に示した様に、Si、Mn含有鋼において焼鈍後に素地鋼板内部でこれら元素単独或は複合酸化物が分散した状態を実現できれば、鋼板表面への拡散量が低減されてめっき性を阻害する表面酸化物の生成が抑制できると考えた。そして、このような状態では溶融亜鉛めっき浴との濡れ性に優れた金属Feが表面に存在した状態を維持できるので、良好なめっき性が得られるものと考えられる。

【0014】そこで本発明者らは、素地鋼板内部の酸化物の分布に着目して、MnおよびSiを含有した基板として種々の条件下で溶融亜鉛めっきを製造し、めっきが発生した鋼板と発生しない鋼板における断面の走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)による写真観察と各相の元素の分析を行ない、以下の様にめっき/素地鋼板界面付近の断面構造とめっき性との関係を明らかにしたのである。

【0015】即ち、本発明者らが解明したところによれば、良好なめっき性を得る為には、めっき前の鋼板表面におけるめっき性を阻害するSi-Mn酸化物相(これら元素の単独或は複合酸化物相をさす。以下、「Si-Mn濃化相」と言うことがある)の面積を小さくすることが必要であり、その為には界面と直交する方向の断面における界面の長さ50μm以上が含まれる領域のSEM写真観察またはTEM写真観察において、溶融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍で、素地鋼板組成の2倍以上のSiおよび/またはMnを含有するSi-Mn濃化相の界面上の長さが、前記観察された界面における長さの80%以下であれば、周囲に濡れ性の良い金属Feが存在するので、めっきが発生しないことが判明したのである。

【0016】ここで、前記Si-Mn濃化相におけるSiおよび/またはMnの含有量を素地鋼板の2倍以上としたのは、次の様な理由からである。即ち、濃化相は酸化物であり化学量論組成ではSiO₂はSi=46%、複合酸化物Mn₂SiO₄はMn=54%且つSi=14%となるが、実際には組成のずれや他の元素が含有される可能性もあり、例えばビーム径:10nm、厚さ:100nmの条件のエネルギー分散型X線分光器(EDS)にて実測される分析値では、周辺に存在する相の影響も受けるのでめっき性を阻害するSi、Mn酸化物が存在しても実測されるSiやMnの濃度は上記化学量論組成よりも見かけ上は低くなる。しかしながら、本発明者らが検討したところによれば、めっき性を阻害するSi、Mn酸化物が存在すれば、EDSにて基材組成の2

倍以上の濃度でSiやMnの濃度が観察されることを突き止めたのである。

【0017】前述の如く、上記の様な界面状態を実現するには、Si-Mn濃化相を素地鋼板内に形成させ、めっき表面（めっき／素地鋼板界面）へのSi-Mn濃化量を低減することが有効であるが、前記TEM写真観察において、界面から深さ方向1μm以内の素地鋼板粒界に該素地鋼板組成の2倍以上のSiまたはMnを含有するSi-Mn濃化相が存在する状態であると効果がある。

【0018】また、粒界のSi-Mn濃化量が多いほどその効果が大きく、より安定しためっき性改善効果を得るには、画像解析したときの大きさが5nm×5nm以上のSi-Mn濃化相が存在することが好ましく、更にそのSi-Mn濃化相が粒界に占める割合は、前記Si-Mn濃化相の粒界上の長さ（粒界に沿った長さ）が前記観察の視野内における素地鋼板粒界全長さの10%以上であることが好ましい。これは、粒界のSiまたはMnの量が多い方が、即ち個々の濃化相とその粒界に占める長さが大きい方が、表面濃化の抑制効果が大きいからである。

【0019】尚、上記好ましい形態は、前記TEM写真観察によるものであるが、これは鋼板のSi、Mn含有量によっては、SEM写真観察ではその存在が確認できない微細なSi-Mn濃化相が素地粒界に存在することでも表面へのSi-Mn濃化抑制に効果があり、より微細な相が観察できるTEM写真観察が適しているという理由からである。また、前記EDSを備えたSEM或はTEM写真観察であれば、Si-Mn濃化相の確認が可能であるが、EDSがない場合には、この様なSi-Mn濃化相は、原子番号コントラストの得られるTEMの暗視野走査顕微鏡観察（D-STEM）或はSEMの反射電子観察によっても確認できることを突き止めた。Si-Mn濃化相は、素地鋼板と比較すると平均原子番号が小さいので、上記の様な原子番号コントラストの得られる方法であれば、素地鋼板に比べて暗い像と見えるため、この明暗により判断できる。

【0020】鋼中Mnの拡散・酸化挙動については解明されている訳ではないが、Siと共存した場合には、複合酸化物（例えば Mn_2SiO_4 ）として表面に濃化し易くめっき性を阻害するが、Siが基板粒界に酸化物として生成して鋼中のSi固溶量が減少すると、複合酸化物の形成が抑制され、表面のMn濃化が起きにくくなるものと考えられる。

【0021】前記図2に示した様な断面構造は、還元焼鈍前の酸化処理および還元焼鈍の条件を制御することによって実現可能であり、例えば後記実施例に示す様に、鋼中のSi、Mnの量に応じて酸化条件や還元条件を適宜決定すれば良いが、概ね10%以上の酸素を含む雰囲気

で680℃以上の温度、15秒以上の酸化処理を施した後、露点-10℃以下、 H_2 濃度5%以上の雰囲気中で750℃以上の温度、30秒以上の還元処理を行なうことが必要である。具体的な方法の一例として、1.5%のMnおよび0.3%のSiを含有する鋼板においては20%酸素中700℃、40秒の酸化処理後に露点-40℃の10% H_2 中で800℃、60秒の還元処理をする方法が挙げられる。

【0022】ところで、ここまではめっき浴にてめっき層を鋼板に付着したままの熔融亜鉛めっき鋼板について、めっき／素地鋼板界面付近の断面構造とめっき性との関係について説明してきたが、熔融亜鉛めっき鋼板には前述の如く、めっき層付着後合金化処理の為の熱処理を行なった鋼板、いわゆる合金化熔融亜鉛めっき鋼板も存在する。

【0023】この様な合金化熔融亜鉛めっき鋼板においても、前記の様な還元焼鈍前の酸化処理および還元焼鈍の条件を制御することによって、合金化処理前の段階で、めっきの生じない状態を実現しておけば、合金化処理を施した後でもめっきの生じない、高張力で、加工性、表面性状に優れた熔融亜鉛めっき鋼板を得ることができる。但し、合金化処理前のめっき／素地鋼板界面近傍の断面構造は合金化処理によって変化してしまっており、下記（1）、（2）の状態を合金化処理後に確認することは困難である。

（1）素地鋼板組成の2倍以上のSiまたはMnを含有するSi-Mn濃化相の界面上の長さが、前記観察された界面における長さの80%以下である状態

（2）界面から深さ方向1μm以内の素地鋼板粒界に該素地鋼板組成の2倍以上のSiまたはMnを含有するSi-Mn濃化相が存在する状態。

【0024】しかしながら、本発明者らが検討したところによれば、上記の様に製造された合金化熔融亜鉛めっき鋼板では、即ち合金化処理を施した後でもめっきの生じない、高張力で加工性、表面性状に優れた熔融亜鉛めっき鋼板では、熔融亜鉛めっき層と素地鋼板の界面近傍における該素地鋼板中の固溶Mn量または固溶Si量が素地鋼板組成の0.7倍未満になっていることを明らかにしたのである。ここでいう熔融亜鉛めっき層と素地鋼板との界面とは、合金化処理された後のめっき層（合金化熔融亜鉛めっき層）と素地鋼板の界面を指すことは当然である。尚、合金化処理後の界面の固溶MnおよびSiの状態は、前記EDSを備えたTEMを用いてめっき層（Zn層、Zn-Fe合金層またはAl-Fe合金層等）と素地境界から素地側0.1μmの深さで析出物のない場所の組成を測定して確認できる。

【0025】本発明で用いる素地鋼板は、基本成分としてSiおよびMnを含有するものであり、これらSiおよびMnはめっき阻害元素であるから、それらの下限はめっき性の観点からは制約されないが、強度と加工性を向上させるという効果を発揮させる為には、Siで0.

0.5%以上、およびMnで0.2%以上含有させる必要がある。しかしながら、これらの元素の含有量が過剰になると、逆に加工性が低下するので、Siで2.5%以下、Mnで3%以下とすべきである。

【0026】尚、本発明ではSiやMnを合計で0.7%以上含有する鋼において、とりわけ効果的であり、この様にすることによって後記実施例に示す如く引張強度(TS)×伸び(EI)の積が15400(MPa・%)以上と高張力、高加工性を有しながら、且つめっき部のない良好な表面性状を有する優れた溶融亜鉛めっき鋼板となる。更に、後記実施例3に示す如く、オーステナイト分率が5%以上である変態誘起塑性(TRIP)鋼においては、TS×EIが20000以上となる様な極めて優れた張力、加工性を有する溶融亜鉛めっき鋼板を実現でき、本発明の態様として一層好ましいものである。

【0027】上記SiおよびMn以外の成分として、本発明で用いる鋼板にはC、Al、P、S等の基本成分の他、必要によってTi、Nb、Mo、V、Zr、N、B等の各種元素が含まれるが、これらの含有量については特に限定するものではなく、素地鋼板として通常含有される程度であれば良い。また、これら以外にも本発明で用いる素地鋼板には、その特性に影響を与えない程度の微量成分も含み得るものであり、こうした鋼板も本発明で用いる素地鋼板に含まれるものである。また、本発明で用いることのできる素地鋼板の厚みは、特に限定されるものではないが、通常溶融亜鉛めっき鋼板としては、0.6~3.0mm程度の厚みのものが使用されるのが一般的であり、この様な厚みの鋼板に本発明を適用すれば、後記実施例に示す様な好適な結果が得られるものである。

*

【0028】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0029】

【実施例】実施例1

SiおよびMnの組成および板厚が下記表1に示す様な各種鋼板を用い、溶融めっきシミュレータを使用して、Si、Mn含有鋼を表1中に示した酸化条件(O₂濃度および温度)で40秒の酸化処理を行なった後、同じく表1に示した還元条件(H₂濃度および露点)で800℃×60秒の還元処理を行ない、引き続き溶融亜鉛めっき浴に浸漬して室温まで空冷して各種溶融亜鉛めっきを得た。

【0030】上記の様にして得られた溶融亜鉛めっき鋼板について、めっき性について評価した。このときめっき性の評価は、目視によって行ない、○：めっきなし、×：めっきあり、とした。また、各試験片の引張強さTSおよび伸びEIを測定し、その積(TS×EI)によって機械的特性を評価し、15400以上を合格と判断した。更に、素地鋼板粒界のSi-Mn濃化相および界面のSi-Mn濃化相の夫々の割合については、透過型電子顕微鏡写真および走査型電子顕微鏡写真の反射電子像写真によって測定した。

【0031】これらの結果を、前記酸化条件および還元条件と共に、一括して下記表1に示すが、本発明で規定する要件を満足する実施例のものでは、機械的特性が劣化することなく、優れためっき性が発揮されていることが分かる。

【0032】

【表1】

No.	素地鋼板組成(質量%)			板厚 (mm)	酸化条件		還元条件		素地鋼板粒界 Si濃化相(%)	界面Si、Mn 濃化相(%)	め き 性	TS (MPa)	EI (%)	TS×EI	備考
	C	Si	Mn		O ₂ (%)	温度(℃)	H ₂ (%)	露点(℃)							
1	0.05	0.3	1.5	1.2	20	700	10	-40	5	30	○	482	35.6	17111	実施例
2	0.05	0.5	1.5	1.2	20	660	10	-40	7	50	○	491	37.1	18216	実施例
3	0.05	0.5	1.5	1.2	20	680	10	-40	9	35	○	489	37.3	18435	実施例
4	0.05	0.5	1.5	1.2	20	700	10	-40	16	25	○	492	37.1	18253	実施例
5	0.05	0.3	1.5	0.8	20	700	10	-40	5	30	○	480	34.1	16368	実施例
6	0.05	0.3	1.5	1.0	20	700	10	-40	5	30	○	478	35.3	16873	実施例
7	0.05	0.3	1.5	1.6	20	700	10	-40	5	30	○	480	36.6	17568	実施例
8	0.05	0.3	1.5	2.0	20	700	10	-40	5	30	○	477	38.5	18364	実施例
9	0.05	0.5	1.5	1.2	酸化処理なし		10	-40	0	95	×	486	37.2	18079	比較例
10	0.05	0.5	1.5	1.2	20	200	10	-30	0	95	×	486	37.4	18176	比較例
11	0.05	0.02	0.1	1.2	酸化処理なし		10	-40	0	0	○	413	34.8	14372	比較例
12	0.05	0.02	1.5	1.2	酸化処理なし		10	-40	0	40	○	462	35.3	14900	比較例
13	0.05	0.02	3.5	1.2	酸化処理なし		10	-40	0	75	○	603	30.6	15341	比較例
14	0.05	3.0	0.1	1.2	酸化処理なし		10	-40	0	95	×	742	20.6	15285	比較例

【0033】図3(図面代用顕微鏡写真)は、良好なめっき性を示したNo. 4(実施例)のめっき後断面における、電界放大型SEMによる反射電子像である。また、図4(図面代用顕微鏡写真)は、めっき性が劣るNo. 9(比較例)のめっき後断面における、電界放大型SEMによる反射電子像である。いずれも界面に暗く見える相があり、これは素地鋼板組成と比べて平均原子番

号の小さい酸化物相を示している。これらの反射像において、全長50μmの界面についての酸化物相の占める比率を測定した結果、No. 4ではその比率が80%以下であるので良好なめっき性を示しており、酸化物比率の大きいNo. 9のものではめっきが発生していた。

【0034】図5(図面代用顕微鏡写真)は、No. 4(実施例)のめっき後断面の透過型電子顕微鏡観察結果

を示したものである。観察用の試料はめっき界面を含む約 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の断面を集束イオンビーム(FIB)により約 $0.1\mu\text{m}$ の厚さに加工して作製した。この図5において、分析位置1～3の元素分析結果(成分組成)を下記表2に示す。このときの元素分析は、エネルギー分散型X線分光器を備えた電界放出型透過電子顕微鏡[HF2000:(株)日立製作所製]によって、加速電圧:200kV、電子ビーム径:約20nmで行な*

分析位置	成分組成(質量%)				
	Fe	Si	O	Mn	その他*
1	66.1	4.9	20.8	1.4	6.7
2	73.2	2.7	15.7	1.4	7.1
3	84.5	0.3	6.5	1.2	7.5

* その他:Zn, Al等の含有量を意味する。

【0036】図6(図面代用顕微鏡写真)は、No. 9(比較例)のめっき後断面の透過型電子顕微鏡観察結果を示したものであり、下記表3は図6の分析位置4, 5の元素分析結果(成分組成)を示したものである。この例では、基板中にはSi-Mn濃化相は認められず、め

【0037】こうした断面構造は、No. 10のものについても認められた。これに対して、No. 11, 1

* った。この結果から明らかな様に、素地鋼板粒界に沿ってSi-Mn濃化相が形成されていることが分かる。こうした傾向は、No. 1～3, 5～8のものにおいても認められ、こうした相構造によって良好なめっき性が発揮されたものと考えられる。

【0035】

【表2】

※ 2, 13のものでは、基板のSiおよび/またはMnの含有量が少なく、めっき/素地鋼板界面のSi-Mn濃化相は存在しないのでめっき性は良いが、引張強さと伸びの積が小さく、良好な加工性の高張力鋼が得られていなかった。また、No. 13, 14のものでは、Si或はMnのいずれかの含有量が過剰になっているので、加工性が劣化していた。

【0038】

【表3】

分析位置	成分組成(質量%)				
	Fe	Si	O	Mn	その他*
4	21.4	5.6	43.6	14.4	15.0
5	73.3	0.4	11.4	0.9	14.1

* その他:Zn, Al等の含有量を意味する。

【0039】実施例2

Mn, Siを含有した種々の高強度高延性のIF鋼について、下記表4に示す温度、時間条件で、大気中(酸素濃度:20%)にて酸化処理した後、 H_2 :10%、露点: -40°C の水素-窒素ガス中で 860°C 、2分の還元処理を行ない、熔融亜鉛めっき浴に浸漬してめっき鋼板を作製した。これらの鋼板について、めっき性および機械特性を評価した。このとき、実施例1の評価に加えて、r値についても測定した。その結果を下記表4に示す。

【0040】

【表4】

No.	素地鋼板組成(質量%)			板厚 (mm)	酸化条件		合金化処理		界面固溶Mn濃度		界面固溶Si濃度		めっき性	TS (MPa)	El (%)	TS×El	r値	備考
	C	Si	Mn		温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(分)	組成(%)	母材比	組成(%)	母材比						
15	0.002	0.14	1.4	1.2	700	20	10	1	0.78	0.56	0.11	0.78	○	482	35.5	17111	1.6	実施例
16	0.002	0.11	2.0	1.2	700	20	10	1	1.00	0.50	0.10	0.91	○	491	37.1	18216	1.6	実施例
17	0.002	0.40	1.4	1.2	700	20	10	1	0.85	0.60	0.26	0.65	○	489	37.3	18435	1.5	実施例
18	0.002	0.14	0.6	1.2	700	20	10	1	0.40	0.67	0.09	0.64	○	492	37.1	18253	1.4	実施例
19	0.002	0.11	2.0	1.2	700	5	10	1	1.50	0.75	0.10	0.91	x	480	34.1	16368	1.5	比較例

【0041】この結果から明らかな様に、本発明で規定する要件を満足する実施例（No. 15～18）のものでは、良好なめっき性、強度、伸びを示し、且つr値も1.1以上と良好な加工性が得られていることが分かる。これに対して比較例（No. 19）では、その酸化処理条件が前記特開平7-34210号で推奨される条件であるが、Si、Mnの合計量が多過ぎるため、めっき性が不良となったと考えられる。尚、No. 15の表面（めっき／素地鋼板界面）近傍のMn濃度分布を図7に示す。

【0042】実施例3

MnおよびSiを含有した変態誘起塑性（TRIP）鋼について、下記表5に示す温度、時間条件で、大気中にて酸化処理した後、H₂：10%、露点：-40℃の水素-窒素ガス中で800℃、2分の還元処理を行ない、溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっき鋼板を作製した。これらの鋼板について、めっき性および機械特性を評価した。このとき、実施例1の評価に加えて、加工性に関わるオーステナイト分率（V_γ）をX線回折により測定した。また、めっき層に対して密着曲げセロテープ剥離試験（めっき層の上にセロテープを貼り、鋼板を180°曲げ加工し、その後曲げ部のセロテープを剥がしてめっき剥離の有無を調べる試験）についても実施した。その結果を下記表5に示す。

【0043】

【表5】

No.	母材組成(質量%)			板厚 (mm)	酸化条件		合金化処理		界面近傍Mn濃度		界面近傍Si濃度		めっき性	テーパー剥離試験	TS (MPa)	EI (%)	TS×EI	V _γ (面積%)	備考
	C	Si	Mn		温度(°C)	時間(分)	温度(°C)	時間(分)	母材比組成(%)	母材比組成(%)	母材比組成(%)	母材比組成(%)							
20	0.10	1.2	1.6	1.2	700	20	550	1	1.6	1.0	0.38	0.32	○	剥離なし	640	34.5	22080	9	実施例
21	0.10	0.02	1.6	1.2	なし		550	1	1.5	0.94	0.02	1.0	○	剥離なし	415	34.1	14161	0	比較例
22	0.10	1.2	1.6	1.2	650	20	550	1	1.5	0.94	0.90	0.75	○	剥離あり	635	34.7	22034	9	比較例

【0044】この結果から明らかな様に、本発明で規定する要件を満足する実施例（No. 20）では、良好な

めっき性、強度、伸びを示し、且つ加工性の指標となるオーステナイト分率（V_γ）も5%以上であった。これに対してNo. 21（比較例）のものでは、Si濃度が低いめっき性酸化処理を施さなくてもめっき性が良好であるが、TS×EIの値が低く、加工性が不十分である。また、No. 21（比較例）は、その酸化処理条件が特開平7-34210号で推奨される条件のものであり、めっき層形成後の目視観察によればめっきのないものであったが、密着曲げセロテープ剥離試験においてめっき剥離が生じており、実施例のものに比べてめっき密着性に劣るものであった。尚、No. 20のものの表面（めっき／素地鋼板界面）近傍のSi濃度分布を図8に示す。

【0045】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、高張力化と加工性を両立させる為にめっきが生じ易いとされるSiやMnを比較的多く含有する鋼板を素地鋼板とした場合であっても、Si-Mn濃化相の状態を適切に制御することによって、めっきが生じない様な熔融

20 亜鉛めっき鋼板が実現できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の熔融亜鉛めっき鋼板における界面近傍の断面構造を模式的に示した図である。

【図2】本発明の熔融亜鉛めっき鋼板における界面近傍の断面構造を模式的に示した図である。

【図3】実施例1に係るNo. 4のめっき後断面における電界放大型SEM観察結果を示した図面代用顕微鏡写真である。

30 【図4】実施例1に係るNo. 9（比較例）のめっき後断面における電界放大型SEM観察結果を示した図面代用顕微鏡写真である。

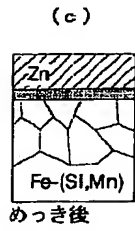
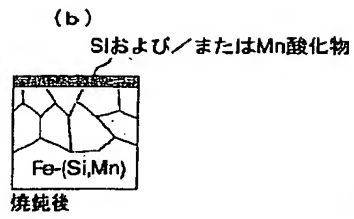
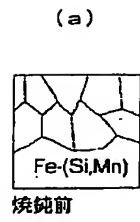
【図5】実施例1に係るNo. 4（実施例）のめっき後断面の透過型電子顕微鏡観察結果を示した図面代用顕微鏡写真である

【図6】実施例1に係るNo. 9（比較例）のめっき後断面の透過型電子顕微鏡観察結果を示した図面代用顕微鏡写真である。

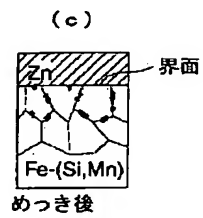
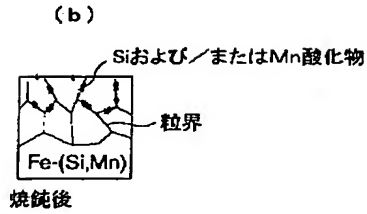
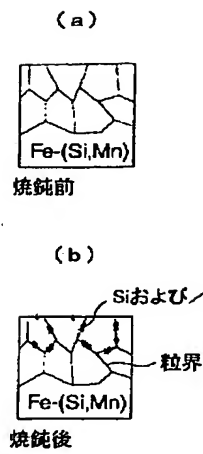
【図7】実施例2に係るNo. 15（実施例）の表面近傍のMn濃度分布を示すグラフである。

40 【図8】実施例3に係るNo. 20（実施例）の表面近傍のSi濃度分布を示すグラフである。

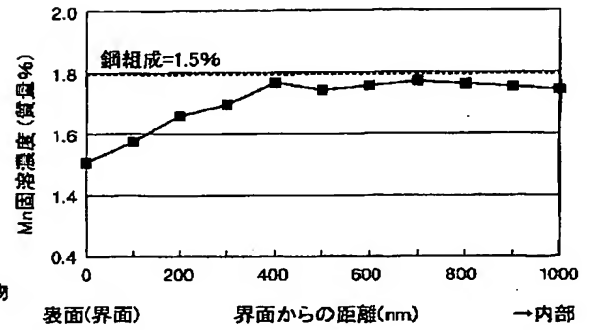
【図1】



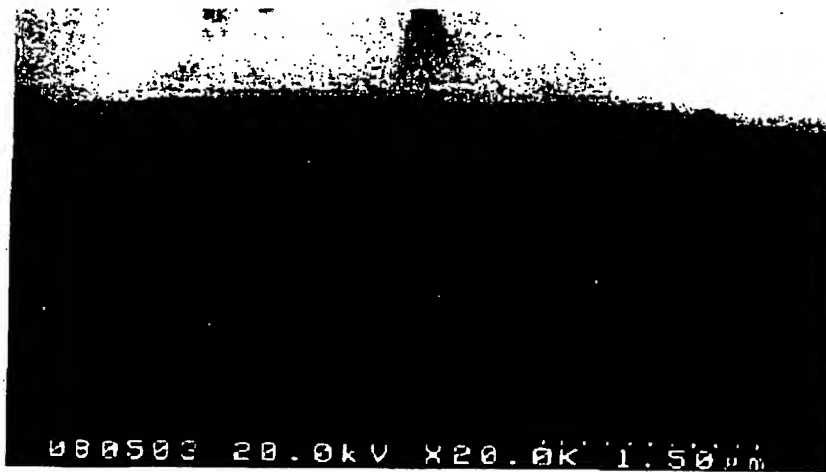
【図2】



【図7】



【図3】



【図4】



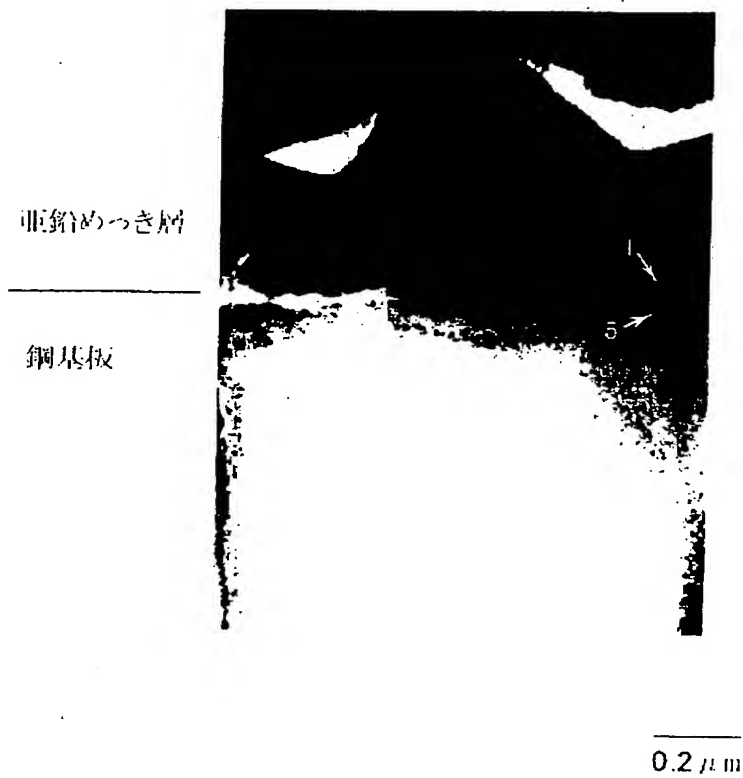
【図5】

亜鉛めっき層

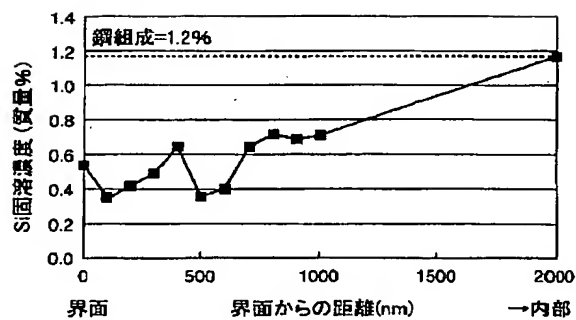
鋼基板



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 武田 裕之
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 榎井 浩一
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 橋本 俊一
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神
戸製鋼所加古川製鉄所内

(72)発明者 山本 貴之
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神
戸製鋼所加古川製鉄所内

(72)発明者 野村 正裕
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 池田 貢基
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 清水 正文
兵庫県加古川市金沢町 1 番地 株式会社神
戸製鋼所加古川製鉄所内
F ターム(参考) 4K027 AA02 AA23 AB07 AB15 AB28
AB42 AC73 AE11 AE27